

10/506439

Rec'd PCT/PTO 02 SEP 2004 #2  
PCT/JP03/03970

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月29日

REC'D. 23 MAY 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-094317

[ST.10/C]:

[JP2002-094317]

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

三井化学株式会社

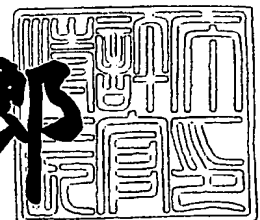
三井・デュポンポリケミカル株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033398

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0000481

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/06

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 大淵 省二

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市有秋台東 1 - 1

    【氏名】 牧 伸行

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市椎の木台 2 - 9 - 6

    【氏名】 館野 均

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000174862

    【氏名又は名称】 三井・デュボンポリケミカル株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076613

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 苗村 新一

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 133881

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乳酸系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乳酸系樹脂（成分（A））並びに、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））、及び／又は、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））  
を含んでなる乳酸系樹脂組成物。

【請求項 2】 乳酸系樹脂（成分（A））、エチレン・不飽和カルボン酸共  
重合体（成分（B））、及び、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノ  
マー（成分（C））の組成比が、  
乳酸系樹脂（成分（A））、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B）  
）、及び、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））  
の合計重量を基準として、  
乳酸系樹脂（成分（A））が 5 0 ～ 9 9 重量%、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））とエチレン・不飽和カルボ  
ン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））との合計が 1 ～ 5 0 重量%  
である請求項 1 に記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項 3】 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））が、  
エチレン・アクリル酸共重合体、及び／又は、エチレン・メタクリル酸共重合体  
を含んでなるものであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載した乳酸系樹  
脂組成物。

【請求項 4】 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分  
（C））が、  
金属イオンの少なくとも一部が 2 価金属イオンであることを特徴とする、請求項  
1 乃至 3 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項 5】 乳酸系樹脂（成分（A））が、  
ポリ乳酸であることを特徴とする、  
請求項 1 乃至 4 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項 6】 乳酸系樹脂（成分（A））が、

- ① ポリ乳酸
- ② 乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー
- ③ 乳酸、脂肪族 2 価アルコールと脂肪族 2 塩基酸とのコポリマー
- ④ 脂肪族 2 価アルコールと脂肪族 2 塩基酸とを重縮合してなる脂肪族ポリエステル

からなる群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする、

請求項 1 乃至 5 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項 7】 乳酸系樹脂（成分（A））が、  
分子中の全繰り返し単位数を基準として、  
化学式（1）（化 1）で表される乳酸由来繰り返し単位を 50～100 モル％有するものであることを特徴とする、  
請求項 1 乃至 6 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

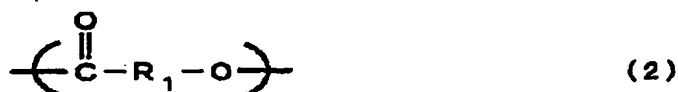
【化 1】



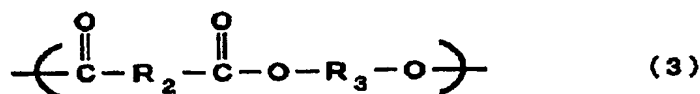
【請求項 8】 乳酸系樹脂（成分（A））が、  
分子中の全繰り返し単位数を基準として、  
式（2）（化 2）で表される乳酸以外のヒドロキシカルボン酸由来繰り返し単位  
、  
及び／又は、

式（3）（化 3）で表されるジオールとジカルボン酸由来の繰り返し単位を、  
0.1～50 モル％有するものであることを特徴とする、  
請求項 1 乃至 7 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【化 2】



【化 3】



(式 (2) において、 $\text{R}_1$  は、炭素原子数 3 ～ 10 の原子団であり、式 (3) において、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよく、炭素原子数 2 ～ 10 の原子団である)

【請求項 9】 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体 (成分 (B)) 中の不飽和カルボン酸単位含量が、

2 ～ 25 重量%であることを特徴とする、

請求項 1 乃至 8 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項 10】 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー (成分 (C)) 中の不飽和カルボン酸単位含量が、2 ～ 25 重量%であることを特徴とする、

請求項 1 乃至 8 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 10 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる単層フィルム。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 10 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる単層シート。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 10 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる層を含んで構成される積層体。

【請求項 14】 請求項 1 乃至 10 の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる層と紙層を含んで構成される紙積層体。

【請求項 15】 乳酸系樹脂 (成分 (A)) 並びに、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体 (成分 (B))、及び／又は、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー (成分 (C))  
を混合し、溶融押出ラミネーションによって乳酸系樹脂組成物層と紙層を含んで構成される紙積層体を製造することを特徴とする、紙積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、乳酸系樹脂組成物、それからなる成形加工品、及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、安全性に優れ、更には使用後、分解性の優れた乳酸系樹脂組成物、それよりなる紙積層体、及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術分野】

一般的に、紙積層体に用いられる樹脂としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂が挙げられる。しかしながら、これらの樹脂は使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ、海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

これに対し、近年、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸、及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導される脂肪族ポリエステル等が開発されている。

これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、又は、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅する。さらに、分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

特に、ポリ乳酸は、近年、原料のL-乳酸が発酵法により大量且つ安価に製造されるようになってきた事や、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性等、優れた特徴を有することより、その利用分野の拡大が期待されている。

## 【0003】

[特開平04-334448号/登録2513091号]

特開平04-334448号（登録2513091号、島津製作所）には、生分解性複合材料およびその製造法に関する技術が開示されている。

すなわち、植物性繊維を含有する基材の表面にポリ乳酸またはその誘導体を被

覆することにより、耐水性、耐油性等の物性が高く、且つ生分解性に優れている、食品包装紙、医療用包装材料等に好適な複合材料に関する技術が開示されている。

生分解性及び生体適合性を有し、使用後破棄されると土中、水中の微性物の働きにより自然に生分解され環境を汚染することのないこの複合材料は、植物性繊維を含有する基材の表面にポリ乳酸またはその誘導体を被覆することにより形成されている。基材としては、各種の植物性繊維を主成分として含有する材料、例えば上質紙、障子紙等の紙、綿、マニラ麻等の糸、ロープ、またはこれらから製造される容器、網等が用いられている。

ポリ乳酸は、ポリD-乳酸、ポリL-乳酸、ポリD, L-乳酸等が用いられ、ポリ乳酸の誘導体として、ポリ乳酸-グリコール酸共重合体、ポリ乳酸-グリセリン共重合体等が用いられている。

#### 【0004】

〔特開平08-290526号〕

特開平08-290526号（日本製箔）には、アルミニウム-生分解性プラスチック積層体に関する技術が開示されている。この積層体は、土中に埋設すると容易に分解する。このアルミニウム-生分解性プラスチック積層体は、アルミニウム材と、分解時に酸が発生する生分解性プラスチックとが積層されてなるものである。アルミニウム材としては、アルミニウム箔やアルミニウム蒸着層等が採用される。生分解性プラスチックは、フィルム形態、接着剤形態、インキ形態等が採用される。分解時に酸が発生する生分解性プラスチックとしては、3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ吉草酸との共重合体、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸との縮合物、乳酸を重合したポリ乳酸等が採用される。このような生分解性プラスチックは、分解時に、原料となつた脂肪族ジカルボン酸や乳酸等の酸が発生する。この酸によって、アルミニウム材は酸化アルミニウムに変換され、アルミニウム材が分解・消失する。

#### 【0005】

しかしながら、ポリ乳酸は熔融時の張力が低く、押出しラミネーション等の成形方法ではダイス孔からでた樹脂はネックインが大きく、その結果耳ブレが大きく



なり巻取りが困難となったり、さらには、薄膜積層体を製造する場合は膜切れし成形できなくなる場合があった。

また、得られる紙積層体は樹脂層の厚薄ムラが大きく、幅方向に実質上均一な幅は、通常の成形機や成形条件では約80～85%程度であった。

一般に、樹脂の溶融張力を向上する方法として、ポリ乳酸に過酸化物を添加し、例えば押出しペレット化時や押出し成形時に架橋反応させる方法が既に知られている。

#### 【0006】

しかし、この方法は確かに溶融張力を高くできるものの、

① 過剰に架橋反応しゲルが発生する為、フィルム化した場合にフィッシュアイが多く商品価値がない、

② 反応制御が困難で再現性良く目的の張力を有する架橋体を得られ難い、

③ 過酸化物を安全に取扱う為に過剰な付帯設備が必要、

等の幾つもの工業的な問題があった。

一方、ポリ乳酸にポリエチレンやポリプロピレンなどの通常押出しラミネーションに用いられるポリオレフィンを混合し、溶融張力を向上させる方法が考えられるが、ポリ乳酸とポリオレフィンとの相溶性が悪く張力を向上させる効果はない。

このように、ポリ乳酸から押出しラミネーションによって紙積層体を得るには、従来の技術によったのでは実質上なし得ないのが実情であった。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明においては、ポリ乳酸の有する特徴である抗菌性や生分解性を損なうことなく、

① 押出しラミネーションにおいて収率良く成形できる乳酸系樹脂組成物、

② 乳酸系樹脂組成物より得られる紙積層体、

③ 紙積層体の製造技術

の開発を課題とした。

#### 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポリ乳酸との相溶性が良く、加熱溶融した時の溶融張力を大きくさせ得る特殊なポリマーを鋭意検討した結果、ある特定のポリマーが上記課題を満足し得る事を見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔15〕に記載した事項により特定される。

## 【0009】

〔1〕 乳酸系樹脂（成分（A））並びに、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））、及び／又は、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））  
を含んでなる乳酸系樹脂組成物。

## 【0010】

〔2〕 乳酸系樹脂（成分（A））、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））、及び、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））の組成比が、  
乳酸系樹脂（成分（A））、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））、及び、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））の合計重量を基準として、  
乳酸系樹脂（成分（A））が50～99重量%、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））とエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））との合計が1～50重量%  
である〔1〕に記載した乳酸系樹脂組成物。

## 【0011】

〔3〕 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））が、  
エチレン・アクリル酸共重合体、及び／又は、エチレン・メタクリル酸共重合体  
を含んでなるものであることを特徴とする、〔1〕又は〔2〕に記載した乳酸系樹脂組成物。

## 【0012】

〔4〕 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））

) が、

金属イオンの少なくとも一部が2価金属イオンであることを特徴とする、[1]乃至[3]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【0013】

[5] 乳酸系樹脂(成分(A))が、  
ポリ乳酸であることを特徴とする、

[1]乃至[4]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【0014】

[6] 乳酸系樹脂(成分(A))が、  
乳酸系樹脂(成分(A))が、

- ① ポリ乳酸
- ② 乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー
- ③ 乳酸、脂肪族2価アルコールと脂肪族2塩基酸とのコポリマー
- ④ 脂肪族2価アルコールと脂肪族2塩基酸とを重縮合してなる脂肪族ポリエステル

からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする、

[1]乃至[5]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【0015】

[7] 乳酸系樹脂(成分(A))が、  
分子中の全繰り返し単位数を基準として、  
式(1)(化4)で表される乳酸由来繰り返し単位を50～100モル%有するものであることを特徴とする、

[1]乃至[6]の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【0016】

【化4】



【0017】

〔8〕 乳酸系樹脂（成分（A））が、  
分子中の全繰り返し単位数を基準として、  
式（2）（化5）で表される乳酸以外のヒドロキシカルボン酸由来繰り返し単位  
、  
及び／又は、  
式（3）（化6）で表されるジオールとジカルボン酸由来の繰り返し単位を、  
0.1～50モル％有するものであることを特徴とする、  
〔1〕乃至〔7〕の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

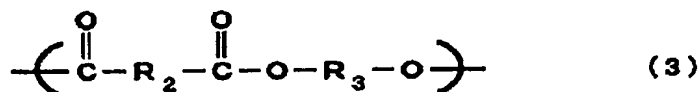
【0018】

【化5】



【0019】

【化6】



（式（2）において、 $\text{R}_1$ は、炭素原子数3～10の原子団であり、式（3）において、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は、それぞれ独立して、同一でも別個でもよく、炭素原子数2～10の原子団である）

【0020】

〔9〕 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））中の不飽和カルボン酸単位含量が、  
2～25重量％であることを特徴とする、

〔1〕乃至〔8〕の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【0021】

〔10〕 エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））中の不飽和カルボン酸単位含量が、2～25重量％であることを特徴とする

〔1〕乃至〔8〕の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物。

【0022】

〔11〕 〔1〕乃至〔10〕の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる単層フィルム。

【0023】

〔12〕 〔1〕乃至〔10〕の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる単層シート。

【0024】

〔13〕 〔1〕乃至〔10〕の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる層を含んで構成される積層体。

【0025】

〔14〕 〔1〕乃至〔10〕の何れかに記載した乳酸系樹脂組成物を含んでなる層と紙層を含んで構成される紙積層体。

【0026】

〔15〕 乳酸系樹脂（成分（A））並びに、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））、及び／又は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））を混合し、溶融押出ラミネーションによって乳酸系樹脂組成物層と紙層を含んで構成される紙積層体を製造することを特徴とする、紙積層体の製造方法。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0028】

〔乳酸系樹脂〕

本発明において乳酸系樹脂とは、重合に供するモノマーの重量に換算して、乳酸成分を50重量%以上含むポリマーを包含する。その具体例としては、例えば

① ポリ乳酸

- ② 乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー
  - ③ 乳酸、脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸とのコポリマー
  - ④ ①～③のいずれかの組み合わせによる混合物、
  - ⑤ 上記①～④と生分解性を有するポリエステル類との混合物
- が挙げられる。

本発明で用いられる乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状二量体であるラクタイドを挙げることができる。特に、得られたポリ乳酸は、L-乳酸とD-乳酸を混合して用いる場合、L-乳酸又はD-乳酸何れかが75重量%以上であることが好ましい。

#### 【0029】

##### 〔乳酸系樹脂の製造方法〕

本発明において使用される乳酸系樹脂の製造方法の具体例としては、例えば、

① 乳酸又は乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法（例えば、米国特許第5,310,865号に示されている製造方法）、

② 乳酸の環状二量体（ラクタイド）を溶融重合する開環重合法（例えば、米国特許2,758,987号に開示されている製造方法）、

③ 乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状二量体、例えば、ラクタイドやグリコライドとε-カプロラク톤を、触媒の存在下、溶融重合する開環重合法（例えば、米国特許4,057,537号に開示されている製造方法）、

④ 乳酸、脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸の混合物を、直接脱水重縮合する方法（例えば、米国特許5,428,126号に開示されている製造方法）、

⑤ ポリ乳酸と脂肪族二価アルコールと脂肪族二塩基酸とのポリマーを、有機溶媒存在下に縮合する方法（例えば、欧州特許公報0712880A2号に開示されている製造方法）、

⑥ 乳酸を触媒の存在下、脱水重縮合反応を行う事によりポリエステル重合体を製造するに際し、少なくとも一部の工程で、固相重合を行う方法、等を挙げることができるが、その製造方法には、特に限定されない。

また、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ジイソシアネート化合物等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子量を上げてよい。

### 【0030】

#### [ポリエステル類]

本発明で示すポリエステル類とは、後述する脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族二価アルコール及び脂肪族二塩基酸を種々組み合わせて製造できる生分解性を有する脂肪族ポリエステルや、芳香族ポリエステルに脂肪族多価カルボン酸や脂肪族多価アルコールなどの成分を共重合させ生分解性を付与した芳香族ポリエステルを包含する。

脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、及び $\beta$ -ヒドロキシ酪酸と $\beta$ -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー、ポリカプロラクトン等が挙げられる。生分解性を有する芳香族ポリエステルとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンブチレート（PBT）などをベースとした変性PETや変性PBTが挙げられる。

特に、ポリブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネートアジペート（ピオノーレ、商品名、昭和高分子社製）、ポリカプロラクトン（プラクセル、商品名、ダイセル社製）、変性PET（バイオマックス、商品名、デユ・ボン社製）、変性PBT（エコフレックス、商品名、BASF社製）は、既に容易且つ安価に入手可能で好ましい。

また、これらのポリエステル類は、ジイソシアネート等の結合剤によってポリマー鎖が延長されたものであってもよく、また、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合されたものでもよい。

また、本発明においては、発明の目的を損なわない範囲で生分解性を有するポ

リエステルを軟質化材として用いてもよい。

ポリエステル類の製造方法としては、PETやPBTの製造方法やポリ乳酸の製造方法と同様な方法を用いることもでき、その方法は限定されない。

#### 【0031】

##### 〔脂肪族ヒドロキシカルボン酸〕

本発明で示す脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等を挙げることができ、さらに、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルである $\epsilon$ -カプロラク톤を挙げることができる。これらは、単独で又は二種以上組合せて使用することができる。

#### 【0032】

##### 〔脂肪族二価アルコール〕

本発明で示す脂肪族二価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

#### 【0033】

##### 〔脂肪族二塩基酸〕

本発明で示す脂肪族二塩基酸の具体例としては、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フェニルコハク酸、1, 4-フェニレンジ酢酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

#### 【0034】



### 〔乳酸系樹脂及びポリエステル類の分子量〕

乳酸系樹脂及びポリエステル類の重量平均分子量 ( $M_w$ ) や分子量分布は、実質的に成形加工が可能であれば特に制限されない。また本発明で使用する乳酸系樹脂及びポリエステルの重量平均分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されない。一般的には、重量平均分子量 ( $M_w$ ) で、3～100万が好ましく、5～75万が更に好ましく、8～50万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が3万より小さい場合、樹脂組成物を成形加工して得られた成形体の機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が100万を超える場合、成形加工時の熔融粘度が極端に高くなり取扱い困難となったり製造上不経済となったりする場合がある。

### 【0035】

#### 〔乳酸系樹脂の好ましい形態〕

乳酸系樹脂の好ましい形態の一つとしては、ポリ乳酸樹脂が挙げられる。

ポリ乳酸樹脂の好ましい形態としては、三井化学社により製造されるポリ乳酸樹脂『レイシア』（商品名）が挙げられる。

『レイシア』の銘柄としては、例えば、H-100J、M-151S Q04、M151S Q52等が挙げられる。

### 【0036】

#### 〔エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマー〕

本発明に用いるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマー中の不飽和カルボン酸単位含有量としては、2～25重量%、特に5～20重量%の範囲にあることが好ましい。酸単位含有量が上記範囲より少ない共重合体又はアイオノマーを使用するとポリ乳酸との相溶性が不足し、上記範囲を越えるとエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーの製造が極めて困難になるという欠点が顕著になる。

この共重合体又はアイオノマーの不飽和カルボン酸成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、無水マレイン酸などが例示され、特にアクリル酸或いはメタクリル酸が好ましい。

また、ポリ乳酸との相溶性を失わない範囲において、エチレンと不飽和カルボン酸以外にその他の不飽和モノマー成分を共重合させてもよいが、他の不飽和モノマー成分の含有量は20重量%以下であることが好ましい。

他の不飽和モノマー成分としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸nブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどを例示することができる。尚、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸或いはメタクリル酸を意味する。

本発明で用いるエチレン・不飽和カルボン酸アイオノマーとしては、上記共重合体のカルボキシル基の0～90モル%、好ましくは20～80モル%を金属イオンで中和したものが使用される。ここに、金属イオンとしては、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどのような2価金属が好ましく、特に亜鉛が好ましい。

#### 【0037】

[エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の好ましい形態]

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の好ましい形態としては、三井・デュポン・ポリケミカル社により製造されるエチレンーメタクリル酸共重合体『ニユクレル』(商品名)が挙げられる。

『ニユクレル』の銘柄としては、例えば、AN4214C、N0903HC、N0908C、N410、N1035、N1050H、N1108C、N1110H、N1207C、N1214、N1525、N1560、N0200H、AN4311、AN4213C、N035C等が挙げられる。

#### 【0038】

[エチレン・不飽和カルボン酸共重合体アイオノマーの好ましい形態]

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体アイオノマーの好ましい形態としては、三井・デュポン・ポリケミカル社により製造されるアイオノマーレジン『ハイミラン』(商品名)が挙げられる。

『ハイミラン』の銘柄としては、例えば、1554、1555、1557、1601、1605、1650、1652、1652 SR、1652 SB、1702、1705、1706、1707、1855、1856等が挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

## 〔エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーの製造方法〕

本発明に用いるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、エチレン、不飽和カルボン酸或いは更に他の不飽和モノマーを高圧ラジカル重合法で共重合させることにより得られる。また、そのアイオノマーは、常法に従ってエチレン・不飽和カルボン酸共重合体の中和反応により得られる。

## 【 0 0 4 0 】

## 〔乳酸系樹脂組成物〕

乳酸系樹脂とエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーの混合比は、制限はないが、好ましくは、乳酸系樹脂 1 ～ 9 9 重量%、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマー 9 9 ～ 1 重量%であり、特に、乳酸系樹脂の特徴である抗菌性、生分解性、或いは、低燃焼熱の利点を生かした用途に使用する場合、乳酸系樹脂を 5 0 ～ 9 9 重量%、好ましくは 6 0 ～ 9 8 重量%、より好ましくは 7 5 ～ 9 5 重量%、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーを 1 ～ 5 0 重量%、好ましくは 2 ～ 4 0 重量%、より好ましくは 5 ～ 3 5 重量%の割合で配合してなるものである。エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーの配合量が 5 0 重量%より大きいと、乳酸系樹脂の特徴である抗菌性、生分解性、或いは、低燃焼熱の利点が損なわれる場合がある。

本発明で示すエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーの添加効果は、後述する加熱溶融時の張力を高め、成形加工時の成形安定性や生産性を向上する事の他に、得られた成形体の水蒸気バリアー性を高める事も挙げられる。

## 【 0 0 4 1 】

## 〔乳酸系樹脂組成物の調製方法〕

本発明の乳酸系樹脂組成物を調製する方法は、公知、公用の機器や方法、例えば、混練機、1 軸或いは多軸の押出し機、タンブラーやヘンシェルミキサー等のミキサーなどを用いる事ができる。特に 1 軸或いは 2 軸押出機などの混練装置を用いて溶融混練することが適している。事前に原料を十分に乾燥することは、樹

脂組成物の良好な成形加工性を発揮させるためには重要である。

また、本発明に係る乳酸系樹脂組成物の形状は、粉末状、ペレット状、棒状など種々の形状、大きさでも良く、その形状に何ら制限はない。

#### 【0042】

##### 〔添加剤〕

本発明に係る乳酸系樹脂組成物には、目的（例えば成形性、二次加工性、分解性、引張強度、耐熱性、保存安定性、耐候性等の向上）に応じて各種添加剤（可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、滑剤、天然物）等を添加することができる。これらの添加剤の添加量は、その種類や目的によっても異なるが、一般に言って0.05～5重量%の範囲が好ましい。

例えば、インフレーション成形、Tダイ押出成形では、フィルム、シートのブロッキング防止性やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤（脂肪族カルボン酸アミド類）を添加することもできる。

無機添加剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカや炭酸カルシウムが好適である。これ等是一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。

また、有機添加剤としては、デンプン及びその誘導体、セルロース及びその誘導体、パルプ及びその誘導体、紙及びその誘導体、小麦粉、おから、ふすま、ヤシ殻、コーヒー糟、タンパク等が挙げられる。これ等是一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。

#### 【0043】

##### 〔成形体及びその製造法〕

本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、公知公用の成形法に適用できる好適な材料であり、得られる成形体は、特に制限はないが、例えばフィルム・シート、モノフィラメント、繊維や不織布等のマルチフィラメント、射出成形体、ブロー成形体、積層体、発泡体、真空成形体などの熱成形体が挙げられる。

本発明に係る乳酸系樹脂組成物から得られる成形体は、例えば、公知・公用の成形法で得られる成形体を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠等に関しては

何ら制限はない。

本発明に係る乳酸系樹脂組成物から得られる成形体の成形方法としては、射出成形法、ブロー成形法（射出延伸ブロー、押出し延伸ブロー、ダイレクトブロー）、バルーン法、インフレーション成形、共押出法、カレンダー法、ホットプレス法、溶媒キャスト法、（延伸）押出し成形、紙やアルミとの押出しラミネーション法、異形押出し成形、真空（圧空）成形などの熱成形、溶融紡糸（モノフィラメント、マルチフィラメント、スパンボンド法、メルトブローン法、解繊法など）、押出し発泡や型発泡等の発泡成形法、圧縮成形法等が挙げられ、何れの方法にも適応できる。

特に、本発明に係る乳酸系樹脂組成物は加熱溶融時の溶融張力が比較的大きく、ブロー成形法（押出し延伸ブロー、ダイレクトブロー）、バルーン法、インフレーション成形、共押出法、カレンダー法、押出し成形、押出しラミネーション法、異形押出し成形、押出し発泡成形法等に好ましく用いられる。

#### 【 0 0 4 4 】

##### 〔紙積層体の製造方法〕

本発明の乳酸系樹脂組成物からなる積層体、例えば、紙積層体の製造に用いられる押出ラミネーション装置は、大まかにいって、樹脂を溶融混練する押出機とそれに接続された溶融樹脂膜を押出するためのTダイ、ダイから押出された溶融樹脂膜を紙基体に積層するためのラミネートロール、及び、形成される積層体を巻き取るための巻き取り機からなる。

本発明の樹脂組成物は、ポリエチレンなどの汎用樹脂を、例えば紙上に押出ラミネーションする場合の一般的な樹脂温度に比較して、比較的低温度でも紙との良好な接着強度が得られるという特徴があるために、その樹脂温度は、180℃乃至300℃の範囲にあることが好ましい。また、本発明の樹脂組成物層の厚みは、用途によって種々変更できるが、一般的に行って、5乃至200 $\mu\text{m}$ 、特に10乃至100 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好適である。

本発明の樹脂組成物は、成形加工性が良好であり、後述の実施例でも明らかのように、少なくとも、10 $\mu\text{m}$ 厚みまで安定した成形が可能である。

#### 【 0 0 4 5 】

## 〔紙基体〕

紙積層体の場合、本発明に用いる紙基体は、従来包装分野で使用されている任意の紙が用いられ、具体的には、クラフト紙、模造紙、ロール紙、中質紙、ボード、グラシン紙、パーチメント、アート紙、板目紙、ダンボール原紙などの板紙を挙げることができる。これらの紙基体の坪量（日本工業規格 J I S P 8 1 2 4）は、紙質によっても異なるが、一般に10乃至1000 g/m<sup>2</sup>、特に30乃至700 g/m<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましい。

## 【0046】

## 〔紙基体の表面処理〕

本発明に用いる紙基体には、それ自体公知の接着性向上のための表面処理を行うことができる。例えば、溶融樹脂膜を施す表面を予めコロナ放電処理しておくことができる。また、それ自体公知のアンカーコート剤で処理しておくこともできる。

## 【0047】

## 〔用途の具体例〕

本発明に係る乳酸系樹脂組成物からなる成形体は、ボトル、フィルム又はシート、中空管、積層体、真空（圧空）成形容器、（モノ、マルチ）フィラメント、不織布、発泡体を、更に加工して、包装容器資材、農業・土木・水産用資材などに用いられる。

包装容器資材としては、例えば、ショッピングバッグ、紙袋、シュリンクフィルム、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フレキシブルディスク包装用フィルム、製版用フィルム、包装用バンド、粘着テープ、テープ、ヤーン、弁当箱、惣菜用容器、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、化粧品・香粧品用ラップフィルム、おむつ、生理用ナプキン、医薬品用ラップフィルム、製薬用ラップフィルム、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルムなど食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルムが挙げられる。

農業・土木・水産用資材としては、例えば、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、育苗ポット、防水シート、土嚢

用袋、建築用フィルム、雑草防止シート、テープやヤーンからなる植生ネットなどの農業・土木・水産分野で用いられる資材が挙げられる。その他、ゴミ袋、コンポストバッグとしても用途も挙げられ、広範囲における材料として好適に使用し得る。

#### 【0048】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の技術範囲を超えない限り、これに限定されるものではない。

#### 【0049】

##### 【製造例1】

L-ラクタイド400kgおよびオクタン酸第一スズ0.04kgと、ラウリルアルコール0.12kgを、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した。窒素ガスで置換した後、200℃/10mmHgで2時間加熱攪拌した。

反応終了後、下部取り出し口からポリ乳酸の溶融物を抜き出し、空冷し、ペレタイザーにてカットした。得られたポリ乳酸は、収量340kg) 収率85%、重量平均分子量 (Mw) 13.8万であった。

#### 【0050】

##### 【製造例2】

Dien-Starkトラップを設置した反応器に、90%L-乳酸100kg) 錫末450gを装入し、150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル210kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラーシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130℃/17mmHgで20時間反応を行い、重量平均分子量 (Mw) 15.0万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル440kgを加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に0.5N-

HCl 120kgとエタノール120kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末61kg（収率85%）を得た。

この粉末を押出機で熔融しペレット化し、ポリ乳酸のペレットを得た。このポリマーの重量平均分子量（Mw）は14.7万であった。

#### 【0051】

##### 【製造例3】〈ポリブチレンサクシネートの製造法〉

1,4-ブタンジオール50.5kgとコハク酸66.5kgにジフェニルエーテル293.0kg、金属錫2.02kgを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌し、オリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラーシーブ3Aを40kg充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻るようにし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600lのクロロホルムに溶かし、4kリットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール（以下IPAと略す）溶液（HCl濃度0.7重量%）で0.5時間スラッジング、濾過した。得られたケーキをIPAで洗浄した後、減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート（以下PSBと略す）を得た。このポリマーの重量平均分子量（Mw）は14万で、収率92%であった。

#### 【0052】

##### 【製造例4】〈ポリヒドロキシカプロン酸の製造〉

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカプロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリヒドロキシカプロン酸（重量平均分子量Mwは15.0万、収率90%）を得た。

#### 【0053】

実施例、比較例で示す重量平均分子量（Mw）や物性等は、以下に示す方法により測定した。

##### ① 重量平均分子量（Mw）

ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC



）により、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒で測定した。

② 機械強度（積層体の強度、弾性率（柔軟性）、伸び率）

日本工業規格 JIS K6732に準じて求めた。

本発明で示す柔軟なフィルムとは、上記弾性率が10～2000MPaの範囲である。

③ 耐折強度

日本工業規格 JIS P8115に準じて求めた。

④ 光沢度

日本工業規格 JIS P-8142に従い、スガ試験機株式会社製デジタル変角光沢計を使用して測定した。

⑤ 透湿度

日本工業規格 JIS Z-0208に準じて測定した。

⑥ 層間接着強度

樹脂層と紙基材間の接着強度は、剥離角度90°（Tピール）、剥離速度300mm/min、試験片幅15mmで剥離したときの強度で示した。

⑦ ヒートシール(HS)強度

ヒートシール圧0.2MPa、シール時間1秒、片側加熱により樹脂層面を合わせて所定の温度で接着し、剥離角度90°（Tピール）、剥離速度300mm/min、試験片幅15mmで剥離したときの強度で示した。なお、測定試験片は、紙積層体の中央部より採取した。

⑧ ホットタック(HT)強度

ヒートシール圧0.28MPa、シール時間1秒、両面加熱により樹脂層面を合わせて所定の温度で接着し、直ちに剥離角度90°（Tピール）、剥離速度1000mm/min、試験片幅25mmで剥離を行なった際の、シール完了0.187秒後の強度で示した。

尚、測定試験片は、紙積層体の中央部より採取した。

⑨ 平滑度

日本工業規格 JIS P-8119に準じ、樹脂面の平滑度を測定した。

【0054】

## 実施例 1

製造例 1 で得られたポリ乳酸 80 重量%と、エチレン・メタアクリル酸共重合体アイオノマー（メタクリル酸含有量 10 重量%、亜鉛カチオンによる中和度 73%、190℃ メルトインデックス 1.0 g/10 分）20 重量%とを予めホットエアーで乾燥し混合した後、30 mm 径 2 軸押出機を用い、シリンダー設定温度 180℃ の条件で熔融混練することにより乳酸系樹脂組成物ペレットを得た。得られた乳酸系樹脂組成物の 190℃ におけるメルトテンションは 18 mN、エロンゲーションは 540 倍、メルトインデックスは 7.7 g/10 分であった。このペレットを更に 80℃ で 10 時間乾燥した後、幅 460 mm、リップ開度 0.8 mm の T ダイ（コートハンガータイプ）を装着した 40 mm 径押出機を用い、樹脂温度 210℃、引き取り速度 27 m/min で OPET 基材上に押出すことにより単層キャストフィルムを作成した。このときの加工状況は、耳ゆれが少なく、成膜性は良好であった。得られた単層キャストフィルムの平均厚みは 37  $\mu$ m であり、厚み精度  $\pm 2 \mu$ m の範囲における製品有効幅は 98% であった。

【0055】

## 実施例 2、3

引き取り速度を 55 m/min、及び、90 m/min に変えた以外は実施例 1 と同様にして乳酸系樹脂組成物からなる単層キャストフィルムを作成した。各々の平均厚みは 21、13  $\mu$ m であり、厚み精度  $\pm 1 \mu$ m の範囲における製品有効幅は各々 97%、93% であった。

【0056】

## 比較例 1～3

樹脂として製造例 1 で得られたポリ乳酸のみを用いた以外は実施例 1～3 と同様にして、引き取り速度 27、55、及び、90 m/min の条件でポリ乳酸の単層キャストフィルム成形を行った。この時の加工状況は、耳ゆれが激しく、両サイドに耳立ちが発生した。

特に、引き取り速度 90 m/min の条件では耳ゆれがひどいために成膜ができなかった。引き取り速度 27 と 55 m/min の条件におけるポリ乳酸の単層キャストフィルムの平均厚みは各々 30、20  $\mu$ m、厚み精度  $\pm 5 \mu$ m の範囲に

おける製品有効幅は各々 65、82%であり、厚みの均一性に劣るものであった。なお、製造例 1 で得られたポリ乳酸の 190℃におけるメルトインデックスは 7.7g/1.0 分であったが、メルトテンション及びエロンゲーションは溶融張力不足のために測定ができなかった。

## 【0057】

## 実施例 4

実施例 2 のポリ乳酸を、OPE T に変えてコロナ処理したクラフト紙(目付け 50 g/m<sup>2</sup>)上に溶融押出する以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂層の厚みが 37 ± 2 μm である紙積層体を作成した。この時の成膜性は、実施例 1 と同様に良好であり、厚み精度 ± 2 μm の範囲における製品有効幅は 97%であった。得られた紙積層体の層間接着強度、ヒートシール強度、ホットタック強度、機械強度、耐折強度、ヘイズ、光沢度、並びに、透湿度の測定結果を表 1 (表 1) に示す。

## 【0058】

## 実施例 5

引き取り速度を 55 m/min に変えた以外は実施例 4 と同様にして、樹脂層の厚みが 21 ± 1 μm である紙積層体を作成した。この時の成膜性は、実施例 2 と同様に良好であり、厚み精度 ± 1 μm の範囲における製品有効幅は 95%であった。得られた紙積層体の層間接着強度、ヒートシール強度、ホットタック強度、機械強度、耐折強度、平滑度、光沢度、並びに、透湿度の測定結果を表 1 (表 1) に示す。

## 【0059】

## 比較例 4、5

樹脂として製造例 1 で得られたポリ乳酸のみを用いた以外は実施例 4、5 と同様にして、樹脂層の厚みが各々 30 ± 5 μm、20 ± 5 μm である紙積層体を作成した。このときの加工状況は、耳ゆれが激しく、両サイドの耳立ちのために、後述するように中央部は殆ど接着ができでなく、厚み精度 ± 5 μm の範囲における製品有効幅は各々 66%、81%であった。

得られた紙積層体の層間接着強度、ヒートシール強度(HS強度)、ホットタ

ック強度（HT強度）、機械強度、耐折強度、平滑度、光沢度、並びに、透湿度の測定結果を表1（表1）に示す。

## 【0060】

## 実施例6

実施例1のポリ乳酸60部と製造例3のポリブチレンサクシネート40部を樹脂温度190～210℃にて二軸の押出し機にて押出しペレット化し、得られたペレットを80℃で4時間乾燥し、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートからなる乳酸系樹脂を得た。この乳酸系樹脂ペレット85重量%と、エチレン・メタアクリル酸共重合体アイオノマー（メタクリル酸含有量10重量%、亜鉛カチオンによる中和度73%、190℃メルトインデックス 1.0 g/10分）15重量%とを予めホットエアーで乾燥し混合した後、30mm径2軸押出機を用い、シリンダー設定温度180℃の条件で熔融混練することにより乳酸系樹脂組成物ペレットを得た。得られた乳酸系樹脂組成物の190℃におけるメルトテンションは19mN、エロンゲーションは500倍、メルトインデックスは7.3 g/10分であった。このペレットを更に80℃で10時間乾燥した後、幅460mm、リップ開度0.8mmのTダイ（コートハンガータイプ）を装着した40mm径押出機を用い、樹脂温度210℃、引き取り速度90m/minでOPET基材上に押出すことにより単層キャストフィルムを作成した。この時の加工状況は、耳ゆれが少なく、成膜性は良好であった。得られた単層キャストフィルムの平均厚みは35μmであり、厚み精度±2μmの範囲における製品有効幅は97%であった。

## 【0061】

## 実施例7

ポリブチレンサクシネートの代わりにピオノーレ#3001（商品名、ポリブチレンサクシネートアジペート、昭和高分子社製）に代えた他は、実施例6と同様に行った。得られた乳酸系樹脂組成物の190℃におけるメルトテンションは22mN、エロンゲーションは570倍、メルトインデックスは5.5g/10分であった。

また、単層キャストフィルムの加工状況は、耳ゆれが少なく、成膜性は良好で

あり、得られた単層キャストフィルムの平均厚みは  $35\ \mu\text{m}$  で、厚み精度  $\pm 2\ \mu\text{m}$  の範囲における製品有効幅は  $99\%$  であった。

【0062】

#### 実施例 8

ポリブチレンサクシネートの代わりに製造例 4 のポリヒドロキシカプロン酸に代えた他は、実施例 6 と同様に行った。得られた乳酸系樹脂組成物の  $190^\circ\text{C}$  におけるメルトテンションは  $18\ \text{mN}$ 、エロンゲーションは  $500$  倍、メルトインデックスは  $6.5\ \text{g}/10$  分であった。

また、単層キャストフィルムの加工状況は、耳ゆれが少なく、成膜性は良好であり、得られた単層キャストフィルムの平均厚みは  $33\ \mu\text{m}$  で、厚み精度  $\pm 2\ \mu\text{m}$  の範囲における製品有効幅は  $96\%$  であった。

【0063】

#### 実施例 9

ポリブチレンサクシネートの代わりにセルグリーン PH-7（商品名、ポリカプロラクトン、ダイセル株式会社製）に代えた他は、実施例 6 と同様に行った。得られた乳酸系樹脂組成物の  $190^\circ\text{C}$  におけるメルトテンションは  $22\ \text{mN}$ 、エロンゲーションは  $570$  倍、メルトインデックスは  $5.5\ \text{g}/10$  分であった。

また、単層キャストフィルムの加工状況は、耳ゆれが少なく、成膜性は良好であり、得られた単層キャストフィルムの平均厚みは  $33\ \mu\text{m}$  で、厚み精度  $\pm 2\ \mu\text{m}$  の範囲における製品有効幅は  $95\%$  であった。

【0064】

#### 実施例 10

ポリブチレンサクシネートの代わりにエコフレックス（商品名、変性 PBT、BASF 社製）に変えた他は、実施例 6 と同様に行った。得られた単層キャストフィルムの加工状況は、耳ゆれが少なく、成膜性は良好であり、得られた単層キャストフィルムの平均厚みは  $33\ \mu\text{m}$  で、厚み精度  $\pm 2\ \mu\text{m}$  の範囲における製品有効幅は  $99\%$  であった。

【0065】

【表1】

表1

	実施例		比較例	
	4	5	4	5
層間接着強度 (N/15mm)	中央部 0.6 端部 0.8	中央部 0.3 端部 0.6	中央部 0.1 端部 0.9	中央部 0.1 端部 0.8
HS強度 (N/15mm)				
90℃	0.3	0.4	0.1	0.5
110℃	3.2	4.1	1.4	2.5
120℃	4.2	5.5	2.9	2.9
HT強度 (N/25mm)				
80℃	2.6	未測定	2.1	未測定
90℃	3.3		2.6	
100℃	2.8		2.3	
機械強度 (MD/TD)	55/25	55/15	55/25	55/20
耐折強度 (MD/TD)	1100/300	1100/250	1250/250	1280/230
平滑度 (秒)	105	100	150	150
光沢度 (%)	48	45	85	86
透湿度 (g/m2/日)	100	170	190	320

【表1注】

- ① 機械強度は、破断強度を示す。  
 ② MDは長さ方向、TDは幅方向を示す。  
 ③ MD及びTDとして示した数値の単位は、[MPa]である。

【0066】

## 【発明の効果】

本発明に係わる乳酸系樹脂組成物は、キャストフィルム成形や押出ラミネーション成形において、収率良く成形できる溶融物性を有する組成物であり、押出ラミネーション成形によって得られる紙積層体は、水蒸気バリア性を有し、ポリ乳酸の特徴である抗菌性、生分解性や低燃焼熱の利点を有する積層体となる。更に

、本発明の乳酸系樹脂組成物から得られるフィルムやシートは、低温ヒートシールやホットタック性など、シーラントとしても優れた性能を有する。そのため、食品、電子、薬品、化粧品等の各種包装用資材、農業用、土木・建築用の資材、コンポスト資材等の広範囲における資材として好適に使用し得る。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 乳酸系樹脂（成分（A））並びに、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体（成分（B））、及び／又は、  
エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（成分（C））  
を含んでなる乳酸系樹脂組成物。

【効果】 本樹脂組成物は、キャストフィルム成形や押出ラミネーション成形において、収率良く成形できる溶融物性を有する。本樹脂組成物を押出ラミネーション成形することにより得られる紙積層体は、水蒸気バリア性を有し、ポリ乳酸の特徴である抗菌性、生分解性や低燃焼熱の利点を有する。本樹脂組成物から得られるフィルムやシートは、低温ヒートシールやホットタック性など、シーラントとしても優れた性能を有する。食品、電子、薬品、化粧品等の各種包装用資材、農業用、土木・建築用の資材、コンポスト資材等の広範囲における資材として好適に使用できる。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-094317

受付番号

50200453702

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 3月29日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000174862]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
氏 名 三井・デュポンポリケミカル株式会社

Patent Application Number 2002-094317

【Title of Document】 PETITION FOR PATENT

【Applicant's File Number】 P0000481

【Addressee】 Director of the Patent Office

【International Patent Code】 C08L 67/06

【Inventor】

【Address or Residence】

Care of Mitsui Chemicals Inc., 580-32, Nagaura,  
Sodegaura-shi, Chiba-ken

【Name】 OBUCHI, Shoji

【Inventor】

【Address or Residence】

1-1, Yushudaihigashi, Ichihara-shi, Chiba-ken

【Name】 MAKI, Nobuyuki

【Inventor】

【Address or Residence】

2-9-6, Shiinokidai, Ichihara-shi, Chiba-ken

【Name】 TACHINO, Hitoshi

【Applicant】

【ID Number】 000005887

【Name】 MITSUI CHEMICALS INC.

【Applicant】

【ID Number】 000174862

【Name】 DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.

【Representative】

【ID Number】 100076613

Patent Application Number 2002-094317

**【Attorney】**

**【Name】** NAEMURA, Shinichi

**【Indication of Official Fee】**

**【A/C Number】** 13881

**【Amount of Payment】** 21000

**【List of Attached Document】**

**【Name of Document】** Specification 1

**【Name of Document】** Abstract 1

【Title of Document】 SPECIFICATION

【Title of the Invention】 LACTIC ACID-BASED RESIN COMPOSITION

【Claims】

1. A lactic acid-based resin composition comprising a lactic acid-based resin (component (A)), and an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and/or an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)).

2. The lactic acid-based resin composition according to claim 1, wherein, in a composition ratio of the lactic acid-based resin (component (A)), the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and its ionomer (component (C)), the amount of the lactic acid-based resin (component (A)) is 50 to 99 % by weight and a total amount of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer and its ionomer is 1 to 50 % by weight based on the total amount of the lactic acid-based resin (component (A)), the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and its ionomer (component (C)).

3. The lactic acid-based resin composition according to claim 1 or 2, wherein the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) comprises ethylene-acrylic acid copolymer and/or ethylene-methacrylic acid copolymer.

4. The lactic acid-based resin composition according any one of claims 1 to 3, wherein, in the ethylene-unsaturated

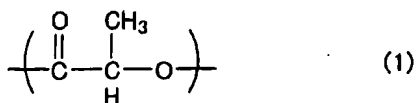
carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)), at least one part of a metal ion is a bivalent metal ion.

5. The lactic acid-based resin composition according any one of claims 1 to 4, wherein the lactic acid-based resin (component A) is lactic acid.

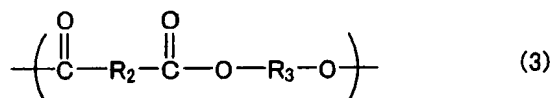
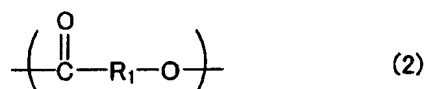
6. The lactic acid-based resin composition according any one of claims 1 to 5, wherein the lactic acid-based resin (component A) is at least one selected from the group consisting of

- 1) polylactic acid,
- 2) a copolymer of lactic acid and an aliphatic hydroxycarboxylic acid other than lactic acid,
- 3) a copolymer of lactic acid, an aliphatic diol and an aliphatic dibasic acid and
- 4) an aliphatic polyester obtainable by polycondensation of an aliphatic diol and an aliphatic dibasic acid.

7. The lactic acid-based resin composition according any one of claims 1 to 6, wherein the lactic acid-based resin (component A) has 50 to 100 mol% of a repeat unit represented by the formula (1) due to lactic acid, based on all repeat units in all molecules.



8. The lactic acid-based resin composition according any one of claims 1 to 7, wherein the lactic acid-based resin (component A) has 0.1 to 50 mol% of a repeat unit represented by the formula (2) due to the hydroxycarboxylic acid other than lactic acid and/or a repeat unit represented by the formula (3) due to diol and dicarboxylic acid, based on all repeat units in all molecules,



wherein, in the formula (2),  $\text{R}_1$  is an atomic group having 3 to 10 carbon atoms, and, in the formula (3),  $\text{R}_2$  and  $\text{R}_3$  are an atomic group having 2 to 10 carbon atoms and they are same or different.

9. The lactic acid-based resin composition according any one of claims 1 to 8, wherein the content of an unsaturated carboxylic acid unit in the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) is 2 to 25% by weight.

10. The lactic acid-based resin composition according any one of claims 1 to 8, wherein the content of an unsaturated carboxylic acid unit in the ethylene-unsaturated carboxylic



acid copolymer ionomer (component (C)) is 2 to 25% by weight.

11. A single-layer film formed of the lactic acid-based resin composition according to any one of claims 1 to 10.

12. A single-layer sheet formed of the lactic acid-based resin composition according to any one of claims 1 to 10.

13. A laminate containing a layer formed of the lactic acid-based resin composition according to any one of claims 1 to 10.

14. A paper laminate containing a layer formed of the lactic acid-based resin composition according to any one of claims 1 to 10 and a paper layer.

15. A method for producing paper laminates comprising mixing a lactic acid-based resin (component (A)) with an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and/or an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)), and followed by melt-extruding the resulting lactic acid-based resin composition onto a paper layer to produce a paper laminate that comprises the resin layer and the paper layer.

**[Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Field of the Invention]**

The present invention relates to a lactic acid-based resin composition and its moldings, and to a method for producing them. More precisely, the invention relates to a lactic

acid-based resin composition which is highly safe and is well biodegradable after use, to paper laminates that comprise the resin composition, and to a method for producing them.

【0002】

【Prior Art】

In general, resins of polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate and others are used in paper laminates. However, when disposed of after use, they will increase the amount of their wastes. In addition, since they do not almost degrade in the natural environment, they will semi-permanently remain in the ground even after disposed of for land reclamation. Moreover, some plastic wastes are further problematic in that they destroy the scenery and even the living environment of marine organisms.

To solve these problems, polyhydroxycarboxylic acids such as polylactic acid, and aliphatic polyesters derived from aliphatic polyalcohols and aliphatic polycarboxylic acids have been developed these days for biodegradable thermoplastic polymer resins.

These polymers are characterized in that they may 100 % biodegrade in animal bodies within a period of from a few months to one year, or when kept wetted in soil or seawater, they begin to degrade in a few weeks and completely degrade within a period of from about one year to a few years, and their degradation products are lactic acid, and carbon dioxide and water all

harmless to human bodies.

In particular, the application of polylactic acid is expected to expand since its starting material, L-lactic acid has become mass-produced through inexpensive large-scale fermentation and since the polymer has good properties in that it rapidly degrades in compost and is resistant to fungi and it causes little odorization and discoloration of foods and drinks that contain it.

**【0003】**

[JP-A-4-334448 (Patent No. 2513091)]

JP-A-4-334448 (Patent No. 2513091, Shimadzu Seisakusho) discloses a technique that relates to a biodegradable composite material and its production method.

Specifically, the composite material of the technique disclosed is produced by coating the surface of a substrate that contains vegetable fibers, with a polylactic acid or its derivative. This is highly resistant to water and oil and is highly biodegradable, and this is favorable for wrapping and packaging paper for foods and drinks and for wrapping and packaging materials for medical use.

The composite material is biodegradable and biocompatible, and when disposed of after use, it is naturally biodegraded by the action of microorganisms in soil and water and therefore does not pollute the natural environment. This is produced by coating the surface of a substrate that contains

vegetable fibers, with a polylactic acid or its derivative. The substrate is formed of a material that consists essentially of various vegetable fibers. It includes, for example, paper such as woodfree paper, *shoji* paper; yarn and rope of cotton, Manila hemp or the like; containers, nets and others formed of them.

Polylactic acid for use herein includes poly-D-lactic acid, poly-L-lactic acid, and poly-D,L-lactic acid; and its derivatives are, for example, polylactic acid-glycolic acid copolymers and polylactic acid-glycerin copolymers.

【0004】

[JP-A-8-290526]

JP-A-8-290526 (NihonSeihaku) discloses a technique that relates to an aluminium-biodegradable plastic laminate. When disposed of in the ground, the laminate readily biodegrades. This is a laminate of an aluminium material and a biodegradable plastic that generates acid when it degrades. The aluminium material includes aluminium foil, aluminium deposit layer, etc. The biodegradable plastic may be in any form of film, adhesive, ink, etc. The biodegradable plastic that generates acid when it degrades includes 3-hydroxybutyric acid-3-hydroxyvaleric acid copolymers, condensates of aliphatic diols and aliphatic dicarboxylic acids, polylactic acid prepared through polymerization of lactic acid, etc. These biodegradable plastics generate their starting acids such as aliphatic

dicarboxylic acids or lactic acid. The acid acts on the aluminium material to convert it into aluminium oxide, and the aluminium material is thereby decomposed and lost.

【0005】

However, the melt tension of lactic acid-based resin such as polylactic acid is low, and the resin melt therefore greatly necks in when extruded out through a die hole in extrusion lamination molding. As a result, the selvage of the resin laminate produced significantly fluctuates and the laminate is often difficult to wind up. Further, thin laminates with the resin are often cut and broken while produced, and, if so, their safe production is impossible.

Moreover, the thickness fluctuation of the resin layer of the paper laminates produced is great, and under ordinary molding conditions in ordinary molding machines, the width of the laminate that is substantially uniform in the cross direction is approximately from 80 to 85 % or so of the total laminate width.

Adding a peroxide to polylactic acid is generally known method of increasing the melt tension of the resin. This is for crosslinking the polymer during its extrusion pelletization or extrusion molding.

【0006】

The method is surely effective for increasing the melt tension of polymer, but has many industrial problems such as those mentioned below:

<1> The polymer is much crosslinked to give gel, and the films formed of it have many fish eyes and therefore have no commercial value;

<2> The reaction is difficult to control, and the reproducibility of the method to give the intended crosslinked products is not good;

<3> The peroxide requires an additional apparatus for safely handling it.

As in the above, it is substantially impossible to obtain laminates of polylactic acid through conventional extrusion lamination in the current situation in the art.

**【0007】**

**【Problems to be Solved by the Invention】**

An object of the invention is to provide the following, not detracting from the antibacterial ability and biodegradability intrinsic to the polylactic acid:

<1> A lactic acid-based resin composition that may be efficiently formed into moldings through extrusion lamination;

<2> A paper laminate of the lactic acid-based resin composition;

<3> A method of producing the paper laminate.

**【0008】**

**[Means for Solving the Problems]**

We, the present inventors have assiduously studied concerning special polymers that are compatible with lactic acid-based resin and have the ability to greatly increase the melt tension of the resin when mixed with it and melted under heat, and, as a result, have found that a specific polymer can satisfy the above-mentioned object. On the basis of this finding, we have completed the present invention.

Specifically, the invention is characterized by the following [1] to [15]:

**[0009]**

[1] A lactic acid-based resin composition comprising a lactic acid-based resin (component (A)), and an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and/or an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)).

**[0010]**

[2] The lactic acid-based resin composition of [1], wherein, in a composition ratio of the lactic acid-based resin (component (A)), the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and its ionomer (component (C)), the amount of the lactic acid-based resin (component (A)) is 50 to 99 % by weight and a total amount of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer and its ionomer is 1 to 50 % by weight based on the total amount of the lactic acid-based resin

(component (A)), the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and its ionomer (component (C)).

**【0011】**

[3] The lactic acid-based resin composition of [1] or [2], wherein the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) comprises ethylene-acrylic acid copolymer and/or ethylene-methacrylic acid copolymer.

**【0012】**

[4] The lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [3], wherein, in the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)), at least one part of a metal ion is a bivalent metal ion.

**【0013】**

[5] The lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [4], wherein the lactic acid-based resin (component A) is lactic acid.

**【0014】**

[6] The lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [5], wherein the lactic acid-based resin (component A) is at least one selected from the group consisting of

- 1) polylactic acid,
- 2) a copolymer of lactic acid and an aliphatic hydroxycarboxylic acid other than lactic acid,
- 3) a copolymer of lactic acid, an aliphatic diol and an aliphatic dibasic acid and

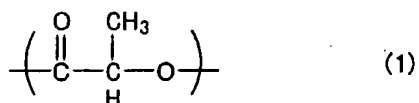


4) an aliphatic polyester obtainable by polycondensation of an aliphatic diol and an aliphatic dibasic acid.

【0015】

[7] The lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [6], wherein the lactic acid-based resin (component A) has 50 to 100 mol% of a repeat unit represented by the formula (1) due to lactic acid, based on all repeat units in all molecules.

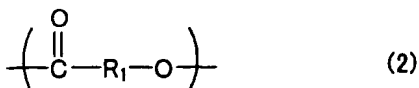
【0016】



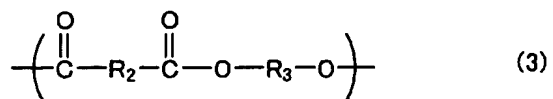
【0017】

[8] The lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [7], wherein the lactic acid-based resin (component A) has 0.1 to 50 mol% of a repeat unit represented by the formula (2) due to the hydroxycarboxylic acid other than lactic acid and/or a repeat unit represented by the formula (3) due to diol and dicarboxylic acid, based on all repeat units in all molecules,

【0018】



【0019】



wherein, in the formula (2), R<sub>1</sub> is an atomic group having 3 to 10 carbon atoms, and, in the formula (3), R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are an atomic group having 2 to 10 carbon atoms and they are same or different.

**[0020]**

[9] The lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [8], wherein the content of an unsaturated carboxylic acid unit in the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) is 2 to 25% by weight.

**[0021]**

[10] The lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [8], wherein the content of an unsaturated carboxylic acid unit in the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)) is 2 to 25% by weight.

**[0022]**

[11] A single-layer film formed of the lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [10].

**[0023]**

[12] A single-layer sheet formed of the lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [10].

**[0024]**

[13] A laminate containing a layer formed of the lactic

acid-based resin composition of any one of [1] to [10].

【0025】

[14] A paper laminate containing a layer formed of the lactic acid-based resin composition of any one of [1] to [10] and a paper layer.

【0026】

[15] A method for producing paper laminates comprising mixing a lactic acid-based resin (component (A)) with an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and/or an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)), and followed by melt-extruding the resulting lactic acid-based resin composition onto a paper layer to produce a paper laminate that comprises the resin layer and the paper layer.

【0027】

【Mode for carrying out the Invention】

The invention is described in detail hereinunder.

【0028】

[Lactic acid-based resin]:

The lactic acid-based resin for use in the invention is meant to indicate a polymer in which the content of the lactic acid component is at least 50 % by weight in terms of the monomer weight for polymerization. Its specific examples are mentioned below.

<1> Polylactic acid;

- <2> Copolymer of lactic acid and any other aliphatic hydroxycarboxylic acid;
- <3> Copolymer of lactic acid, aliphatic polyalcohol and aliphatic polybasic acid;
- <4> Mixture of <1> to <3> combined in any desired manner;
- <5> Mixture of any of above <1> to <4> with a biodegradable polyester.

Lactic acid for use in the invention includes L-lactic acid, D-lactic acid, DL-lactic acid, their mixtures, and lactide, a cyclic dimer of lactic acid. In particular, when L-lactic acid and D-lactic acid are combined to prepare polylactic acid, it is desirable that the content of any of L-lactic acid or D-lactic acid in the resulting polylactic acid is at least 75 % by weight.

**[0029]**

[Method for producing lactic acid-based resin]:

Though not specifically defined, the lactic acid-based resin for use in the invention may be produced, for example, according to any of the following methods:

<1> Lactic acid, or a mixture of lactic acid with an aliphatic hydroxycarboxylic acid is directly polycondensed with dehydration (for example, as in USP 5,310,865).

<2> A cyclic dimer of lactic acid (lactide) is melt-polymerized with ring cleavage (for example, as in USP 2,758,987).

<3> A cyclic dimer of lactic acid or aliphatic hydroxycarboxylic acid, for example, lactide or glycolide is melt-polymerized with  $\epsilon$ -caprolactone with ring opening in the presence of a catalyst (for example, as in U.S. Patent Number 4,057,537).

<4> A mixture of lactic acid, an aliphatic diol and an aliphatic dibasic acid is directly polycondensed with dehydration (for example, as in U.S. Patent Number 5,428,126).

<5> Polylactic acid is condensed with a polymer of an aliphatic diol and an aliphatic dibasic acid, in the presence of an organic solvent (for example, as in European Patent Application 0712880A2).

<6> Lactic acid is polycondensed with dehydration in the presence of a catalyst to give a polyester, and this is subjected to solid-phase polymerization at least in a part of the process.

If desired, the polymer resin may be copolymerized with a small amount of an aliphatic polyalcohol such as trimethylolpropane or glycerin, an aliphatic polybasic acid such as butane-tetracarboxylic acid, or a polyol such as polysaccharide, or may be processed with a binder (polymer chain extender) such as a diisocyanate compound to have an increased molecular weight.

**[0030]**

[polyesters]:

The polyesters as referred to herein includes aliphatic polyesters produced from various combinations of aliphatic hydroxycarboxylic acids, aliphatic diols and aliphatic dibasic acids such as those mentioned hereinunder, and aromatic polyesters produced through copolymerization of aromatic polyesters with components such as aliphatic polycarboxylic acids or aliphatic polyalcohols.

The aliphatic polyesters include, for example, polyethylene succinate, polybutylene succinate, polybutylene succinate adipate, polyhydroxybutyric acid, polyhydroxyvaleric acid, copolymer of  $\beta$ -hydroxybutyric acid and  $\beta$ -hydroxyvaleric acid, polycaprolactone, etc. The biodegradable aromatic polyesters include, for example, polyethylene terephthalate (PET)-based or polybutylene terephthalate (PBT)-based, modified PET and modified PBT.

Especially preferred are polybutylene succinate, polybutylene succinate adipate (Bionole, trade name by Showa Polymer), polycaprolactone (Placel, trade name by Daicel), modified PET (Biomax<sup>®</sup>, trade name by DuPont) and modified PBT (Ecoflex, trade name by BASF), as they are readily available and inexpensive.

These polyesters may be processed with a binder such as diisocyanate to have an extended polymer chain, or may be copolymerized with a small amount of an aliphatic polyalcohol such as trimethylolpropane or glycerin, an aliphatic polybasic

acid such as butane-tetracarboxylic acid, or a polyalcohol such as polysaccharide.

Further, in the invention, polyesters having a biodegradability may be added as a softening agent in the range of not detracting from the object of the invention.

Not specifically defined, the polyesters may be produced in any method, for example, in the same manner as that for producing PET, PBT or polylactic acid.

**【0031】**

[Aliphatic hydroxycarboxylic acid]:

Specific examples of the aliphatic hydroxycarboxylic acid for use in the invention are glycolic acid, lactic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyric acid, 3-hydroxyvaleric acid, 4-hydroxyvaleric acid, 6-hydroxycaproic acid, etc. Also usable are cyclic esters of aliphatic hydroxycarboxylic acids, for example, glycolide, a dimer of glycolic acid, and  $\epsilon$ -caprolactone, a cyclic ester of 6-hydroxycaproic acid. One or more of these may be used herein either singly or as combined.

**【0032】**

[Aliphatic dialcohol]:

Specific examples of the aliphatic diol for use in the invention are ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol,

3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, neopentyl glycol, polytetramethylene glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 1,4-benzenedimethanol, etc. One or more of these may be used herein either singly or as combined.

**【0033】**

[Aliphatic dibasic acid]:

Specific examples of the aliphatic dibasic acid for use in the invention are oxalic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecane-diacid, dodecane-diacid, phenylsuccinic acid, 1,4-phenylene-diacetic acid, etc. One or more of these may be used herein either singly or as combined.

**【0034】**

[Molecular weight of lactic acid-based resin and polyesters]

The lactic acid-based resin and the polyesters for use in the invention are not specifically defined in point of the weight-average molecular weight (Mw) and the molecular weight distribution, so far as they are substantially moldable. In particular, the weight-average molecular weight of the lactic acid-based resin and the polyesters for use in the invention is not specifically defined so far as the polymers have substantially satisfactory mechanical properties. In general, the weight-average molecular weight (Mw) preferably falls between 30,000 and 1,000,000, more preferably between 50,000 and 750,000, most preferably between 80,000 and 500,000. If



the weight-average molecular weight (Mw) of the resin is smaller than 30,000, the mechanical properties of the moldings of the resin composition will be unsatisfactory; but if larger than 1,000,000, the melt viscosity of the resin may be too high and the resin will be difficult to handle and will be uneconomical in producing it.

**[0035]**

[Preferred embodiment of lactic acid-based resin]:

One preferred embodiment of the lactic acid-based resin is a polylactic acid resin.

One preferred example of the polylactic acid resin is Mitsui Chemical's polylactic acid resin, LACEA (trade name).

LACEA brand includes, for example, H-100J, M-151S Q04, M151S Q52, etc.

**[0036]**

[Ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer and its ionomer]:

The unsaturated carboxylic acid unit content of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer for use in the invention preferably falls between 2 and 25 % by weight, more preferably between 5 and 20 % by weight. If the carboxylic unit content thereof is smaller than the range defined above, the copolymer or its ionomer will be incompatible with polylactic acid; but if larger than the range, the copolymer or its ionomer will be extremely difficult to produce and such

defects thereof will be noticeable.

Examples of the unsaturated carboxylic acid component of the copolymer or its ionomer are acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, fumaric acid, maleic acid, monomethyl maleate, monoethylmaleate, maleicanhydride, etc. Especially preferred are acrylic acid and methacrylic acid.

Not losing the compatibility with lactic acid, the copolymer may be further copolymerized with any other unsaturated monomer except ethylene and unsaturated carboxylic acids, but the additional unsaturated monomer content of the copolymer is preferably at most 20 % by weight.

Examples of the additional unsaturated monomer are vinyl esters such as vinyl acetate, vinyl propionate; and methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, isopropyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, etc. (Meth)acrylic acid as referred to herein means acrylic acid or methacrylic acid.

In the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer for use in the invention, from 0 to 90 mol%, preferably from 20 to 80 mol% of the carboxyl group is neutralized with a metal ion. For the metal ion, preferred is a divalent metal such as zinc, magnesium and calcium. More preferred is zinc.

**[0037]**

[Preferred embodiment of ethylene-unsaturated carboxylic acid

copolymer]:

One preferred embodiment of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer is ethylene-methacrylic acid copolymer, NUCREL (trade name, produced by Mitsui DuPont Polychemical).

NUCREL brand includes, for example, AN4214C, N0903HC, N0908C, N410, N1035, N1050H, N1108C, N1110H, N1207C, N1214, N1525, N1560, N0200H, AN4311, AN4213C, N035C, etc.

**[0038]**

[Preferred embodiment of ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer]:

One preferred embodiment of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer is HIMILAN (trade name), ionomer resin produced by Mitsui DuPont Polychemical.

HIMILAN brand includes, for example, 1554, 1554W, 1555, 1557, 1601, 1605, 1650, 1652, 1652 SR, 1652 SB, 1702, 1705, 1706, 1707, 1855, 1856, etc.

**[0039]**

[Method for producing ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer]:

The ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer for use in the invention may be obtained through copolymerization of ethylene, an unsaturated carboxylic acid and optionally any other unsaturated monomer in a mode of high-pressure radical polymerization. Its ionomer may be obtained through

neutralization of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer in an ordinary manner.

**【0040】**

[Lactic acid-based resin composition]:

The blend ratio of the lactic acid-based resin to the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer is not specifically defined. Preferably, in the resin composition, the amount of the lactic acid-based resin falls between 1 and 99 % by weight and that of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer falls between 1 and 99 % by weight. Especially for use based on the advantage of antibacterial ability, good biodegradability or low combustion heat of the lactic acid-based resin, the amount of the lactic acid-based resin falls between 50 and 99 % by weight, preferably between 60 and 98 % by weight, more preferably between 75 and 95 % by weight, and that of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer falls between 1 and 50 % by weight, preferably between 2 and 40 % by weight, more preferably between 5 and 35 % by weight. If the amount of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer is larger than 50 % by weight, the resin composition may lose the advantage of antibacterial ability, good biodegradability or low combustion heat of the lactic acid-based resin therein.

The effect of the ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer added to the lactic acid-based resin

in the invention includes increasing the melt tension of the resin under heat and improving the molding stability and the productivity in molding the resin composition, and also increasing the water vapor barrier property of the resin moldings obtained.

**【0041】**

[Method for producing lactic acid-based resin composition]:

The lactic acid-based resin composition of the invention may be produced in any known method, for which employable is any known machine. For example, any mixer such as kneader, single-screw or multi-screw extruder, tumbler or Henschel mixer may be used. Especially preferably, the composition is produced through melt-kneading in a kneading apparatus such as single-screw or twin-screw extruder. It is a matter of importance to well pre-dry the starting components for better moldability of the resin composition.

The lactic acid-based resin composition is not specifically defined in point of the morphology and the size thereof. For example, the resin composition may be in any form of powder, pellets, rods, etc.

**【0042】**

[Additive]:

The lactic acid-based resin composition of the invention may contain various additives, depending on its object (for example, for improving the moldability, the secondary

workability, the degradability, the tensile strength, the heat resistance, the storage stability and the weather resistance of the resin composition or its moldings). The additives include, for example, plasticizer, antioxidant, UV absorbent, heat stabilizer, flame retardant, internal mold release agent, inorganic additive, antistatic agent, surface wettability improver, incineration aid, pigment, lubricant, natural matter, etc. The amount of the additive varies, depending on its type and object. In general, it preferably falls between 0.05 and 5 % by weight.

For example, an inorganic additive or a lubricant (e.g., aliphatic carboxylic acid amide) may be added to the resin composition for improving the blocking resistance and the slidability in inflation molding or T-die extrusion molding of the resin composition into films or sheets.

The inorganic additive includes, for example, silica, calcium carbonate, talc, kaolin, kaolinite, titanium oxide, zinc oxide, etc. Silica and calcium carbonate are especially preferred. One or more of these may be used herein either singly or as combined.

The organic additive includes, for example, starch and its derivatives, cellulose and its derivatives, pulp and its derivatives, paper and its derivatives, wheat flour, tofurefuse, bran, palm shells, coffee refuse, protein, etc. One or more of these may be used herein either singly or as combined.

【0043】

[Moldings and method for producing them]:

One advantage of the lactic acid-based resin composition of the invention is that any known molding method applies to it. Not specifically defined, its moldings include, for example, films, sheets, monofilaments, multifilaments such as fibers and nonwoven fabrics, injection moldings, blow moldings, laminates, foams, thermoformings such as vacuum formings, etc.

Including those producible in any known molding method, the moldings of the lactic acid-based resin composition of the invention are not specifically defined in point of the shape, size, thickness, design, etc. The moldings of the invention have a characteristic which is excellent in impact strength.

For producing the moldings thereof, any and every molding method may apply to the lactic acid-based resin composition of the invention, including, for example, injection molding, blow molding (injection stretch blow molding, extrusion stretch blow molding, direct blow molding), balloon molding, inflation molding, coextrusion, calendering, hot pressing, solvent casting, (stretch) extrusion molding, extrusion lamination with paper or aluminium, contour extrusion molding, thermoforming such as vacuum (or under pressure) forming, melt spinning (for monofilament or multifilament, spun-bonding or melt-blowing, split yarn molding and etc.), foam molding such as extrusion foaming or in-mold foaming, compression molding,

etc.

The melt tension of the lactic acid-based resin composition of the invention is relatively large, and therefore the resin composition is favorable to blow molding (extrusion stretch blow molding, direct blow molding), balloon molding, inflation molding, coextrusion, calendering, extrusion molding, extrusion lamination, contour extrusion molding, extrusion foam molding, etc.

**[0044]**

[Method for producing paper laminate]:

The extrusion lamination apparatus to be used for producing laminates, for example, paper laminates of the lactic acid-based resin composition of the invention essentially comprises an extruder for melt-kneading the resin, a T-die connected to the extruder for extruding the resin melt out of it, a laminate roll for laminating the extruded melt resin on a paper substrate, and a winder for winding the formed laminate.

The resin composition of the invention has a characteristic in that it well adheres to paper to have a high adhesion strength even at relatively low temperatures as compared with ordinary resin temperatures in extrusion lamination of other popular resin such as polyethylene onto paper. In lamination with it, therefore, the resin temperature preferably falls between 180°C and 300°C. The thickness of the layer of the resin composition of the invention may vary



depending on the use of the laminates. In general, it preferably falls between 5 and 200  $\mu\text{m}$ , more preferably between 10 and 100  $\mu\text{m}$ .

The resin composition of the invention has good moldability, and is therefore stably moldable to a thickness of at least 10  $\mu\text{m}$ , as will be obvious in the Examples mentioned below.

**【0045】**

[Paper substrate]:

The paper substrate for the paper laminate may be any and every type of paper heretofore generally used in the field of wrapping and packaging industry. Concretely, it includes kraft paper, simili, roll paper, medium-duty paper, board, glassine paper, parchment paper, art paper, cross-grain paper, paper for corrugated cardboard, other plate paper, etc. The basis weight (JISP-8124) of the paper substrate varies depending on the quality thereof. In general, it preferably falls between 10 and 1000  $\text{g}/\text{m}^2$ , more preferably between 30 and 700  $\text{g}/\text{m}^2$ .

**【0046】**

[Surface treatment of paper substrate]:

The paper substrate for use in the invention may be surface-treated in any per-se known manner for improving its adhesiveness. For example, its surface to be coated with a melt resin film may be pre-treated through corona discharging. If desired, it may be pre-treated with a known anchor-coating

agent.

**[0047]**

[Use of resin moldings]:

The moldings of the lactic acid-based resin composition of the invention are usable for bottles, films, sheets, hollow tubes, laminates, vacuum (or pressure)-formed containers, (mono, multi)filaments, nonwoven fabrics, foams, and their secondary-worked articles for use in the field of wrapping and packaging industry, agriculture, civil engineering and fisheries.

For use in the field of wrapping and packaging industry, for example, there are mentioned shopping bags, paper laminate bags, shrink films, wrapping and packaging films for magnetic tape cassettes for videos and audios, wrapping and packaging films for flexible discs, films for plate making, wrapping and packaging bands, adhesive tapes, tapes, yarns, lunch boxes, containers for cooked foods, packaging films for foods and confectionery, wrapping films for foods, wrapping films for cosmetics and aromatics, diapers, sanitary napkins, wrapping films for medical use, wrapping films for pharmaceutical use, wrapping films for surgical external preparations for stiff shoulders or sprains, and other various wrapping and packaging films for foods, electronic appliances, medical instruments, medicines, cosmetics, etc.

For use in the field of agriculture, civil engineering

and fisheries, for example, there are mentioned films for agriculture and horticulture, wrapping films for agricultural chemicals, films for greenhouses, fertilizer bags, pots for culturing seedlings, waterproof sheets, sandbags, films for construction, sheets for preventing weeds, vegetation nets formed of tapes or yarns, etc. In addition, the resin composition is further usable for garbage bags, compost bags and others, and its applications cover a wide range.

【0048】

【Example】

The invention is described in more detail with reference to the following Examples, to which, however, the invention is not limited so as not to overstep the technical scope thereof.

【0049】

Production Example 1:

400 kg of L-lactide, 0.04 kg of stannous octanoate, and 0.12 kg of lauryl alcohol were charged into a thick-wall cylindrical stainless polymerization reactor equipped with a stirrer, and degassed for 2 hours in vacuum. Purged with nitrogen gas, the resulting mixture was heated at 200°C under 10 mmHg for 2 hours with stirring.

After the reaction, a melt of polylactic acid was taken out of the take-out mouth at the bottom, cooled in air, and cut with a pelletizer. Thus obtained, the amount of the polylactic acid was 340 kg (yield, 85 %), and the weight average

molecular weight (Mw) of the polymer was 138,000.

【0050】

Production Example 2:

100 kg of 90 % L-lactic acid and 450 g of tin powder were charged into a reactor equipped with a Dien-Stark trap, and heated at 150°C under 50 mmHg for 3 hours with stirring while water was distilled out, and then this was further stirred at 150°C under 30 mmHg for 2 hours for oligomerization. To the oligomer, added was 210 kg of diphenyl ether and reacted at 150°C under 35 mmHg for azeotropic dehydration. The distilled water and solvent were separated in Dien-Stark trap, and the solvent only was returned to the reactor. After 2 hours, the organic solvent to be returned to the reactor was passed through a column filled with 46 kg of Molecular Sieve 3A before being returned to the reactor. In that condition, the reaction was continued for 20 hours at 130°C under 17 mmHg to obtain a solution of polylactic acid having a weight average molecular weight (Mw) of 150,000. The solution was diluted with 440 kg of dehydrated diphenyl ether added thereto, and then cooled to 40°C, and the precipitated crystal was taken out through filtration. With 120 kg of 0.5 N HCl and 120 kg of ethanol added thereto, this was stirred at 35°C for 1 hour, and then filtered. This was dried at 60°C under 50 mmHg, and 61 kg (yield, 85 %) of polylactic acid powder was obtained.

The powder was melted in an extruder and pelletized into

pellets of polylactic acid. The polymer had a weight average molecular weight (Mw) of 147,000.

**[0051]**

Production Example 3:

Production of polybutylene succinate:

293.0 kg of diphenyl ether and 2.02 kg of tin metal were added to 50.5 kg of 1,4-butanediol and 66.5 kg of succinic acid, and heated with stirring at 130°C under 140 mmHg for 7 hours for oligomerization while water was distilled out of the system. A Dien-Stark trap was fitted to the reactor, and the oligomer was further heated at 140°C under 30 mmHg for 8 hours for azeotropic dehydration. Then, a tube filled with 40 kg of Molecular Sieve 3A was fitted to it so that the distilled solvent could be returned to the reactor after having passed through the Molecular Sieve tube, and this was further stirred at 130°C under 17 mmHg for 49 hours. The reaction mass was dissolved in 600 liters of chloroform, and poured into 4 kiloliters of acetone for reprecipitation. This was sludged with an isopropyl alcohol (IPA) solution of HCl (having an HCl concentration of 0.7% by weight) for 0.5 hours, and then filtered. The resulting cake was washed with IPA and then dried at 60°C under reduced pressure for 6 hours to obtain polybutylene succinate (PSB). The polymer had a weight average molecular weight (Mw) of 140,000, and its yield was 92 %.

**[0052]**

Production Example 4:

Production of polyhydroxycaproic acid:

Polyhydroxycaproic acid (weight average molecular weight Mw, 150,000; yield, 90 %) was obtained in the same manner as in Production Example 2 except that 6-hydroxycaproic acid was used in place of lactic acid.

**[0053]**

The weight average molecular weight (Mw) and other physical properties of the samples in Examples and Comparative Examples were measured according to the methods mentioned below.

<1> Weight average molecular weight (Mw):

Measured through gel permeation chromatography (GPC) based on a standard, polystyrene. The column temperature is 40°C. The eluent is chloroform.

<2> Mechanical strength (strength, elasticity (flexibility) and elongation of laminate):

Measured according to JIS K-6732.

<3> Folding endurance:

Measured according to JIS P-8115.

<4> Glossness:

Measured according to JIS P-8142 using a digital gloss meter by Suga Test Instruments.

<5> Water vapor permeability:

Measured according to JIS Z-0208.

<6> Interlaminar adhesion strength:

The resin layer is peeled from the paper substrate at a peeling angle of 90° (T-peel). The peeling speed is 300 mm/min, and the width of the test sample is 15 mm. The peeling strength thus measured indicates the adhesion strength between the resin layer and the paper substrate.

<7> Heat-seal (HS) strength:

Two pieces of the same sample are heat-sealed by heating one side thereof at a predetermined temperature under a pressure of 0.2 MPa for a period of 1 second, with their resin layers facing each other. The sealed pieces are peeled from each other at a peeling angle of 90° (T-peel). The peeling speed is 300 mm/min, and the width of the sample is 15 mm. The peeling strength thus measured indicates the heat-seal strength of the sample. The test pieces are sampled from the center part of the paper laminate to be tested.

<8> Hot-tack (HT) strength:

Two pieces of the same sample are heat-sealed by heating two sides thereof at a predetermined temperature under a pressure of 0.28 MPa for a period of 1 second, with their resin layers facing each other. Immediately, the sealed pieces are peeled from each other at a peeling angle of 90° (T-peel). The peeling speed is 1000 mm/min, and the width of the sample is 25 mm. The peeling strength thus measured in 0.187 seconds after the sealing indicates the hot-tack strength of the sample. The test pieces are sampled from the center part of the paper laminate

to be tested.

<9> Surface smoothness:

The surface smoothness of the resin face is measured according to JIS P-8119.

【0054】

Example 1:

80 parts by weight of the polylactic acid obtained in Production Example 1 and 20 parts by weight of ethylene-methacrylic acid copolymer ionomer (having a methacrylic acid content of 10 % by weight, a degree of neutralization with zinc cation of 73 %, and a melt index at 190°C of 1.0 g/10 min) were pre-dried with hot air and then mixed. The resulting mixture was melt-kneaded in a 30 mmφ twin-screw extruder at a preset cylinder temperature of 180°C, and pelletized into pellets of a lactic acid-based resin composition. The melt tension of the thus-obtained, lactic acid-based resin composition at 190°C was 18 mN, the elongation thereof was 540 times, and the melt index thereof was 7.7 g/10 min.

The pellets were further dried at 80°C for 10 hours, and then extruded out through a 40 mmφ extruder equipped with a coathanger T-die (having a width of 460 mm and a lip aperture of 0.8 mm) onto an OPET substrate at a resin temperature of 210°C and at a take-up speed of 27 m/min to produce a single-layer cast film. Regarding the working condition in this stage, no



selvage fluctuation was seen and the film-forming workability of the resin pellets was good. The mean thickness of the thus-obtained single-layer cast film was  $37\mu\text{m}$ , and the effective width of the film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 2\mu\text{m}$  was 98 %.

【0055】

Examples 2 and 3:

Single-layer cast films of the lactic acid-based resin composition were produced in the same manner as in Example 1 except that the take-up speed was changed to 55 m/min or 90 m/min. The mean thickness of the films was 21 and  $13\mu\text{m}$ ; and the effective width of each film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 1\mu\text{m}$  was 97 % and 93 %.

【0056】

Comparative Examples 1 to 3:

Single-layer cast films of polylactic acid were produced in the same manner as in Examples 1 to 3 except that only the polylactic acid obtained in Production Example 1 was used for the resin and the take-up speed was 27, 55 or 90 m/min. Regarding the working condition in this stage, selvage fluctuation was noticeable and the selvage on the two sides partly curled.

In particular, when the take-up speed was 90 m/min, the selvage fluctuation was too great and the film could not be formed. The mean thickness of the polylactic acid single-layer cast films taken up at a speed of 27 or 55 m/min was 30 and

20  $\mu\text{m}$ ; and the effective width of each film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 5 \mu\text{m}$  was 65 % and 82 %. The thickness of these films was not uniform. The melt index at 190°C of the polylactic acid obtained in Production Example 1 was 7.7 g/10 min. However, the melt tension and the elongation of the polymer could not be measured since the tension thereof in melt was too low.

【0057】

Example 4:

In the same manner as in Example 1 except that polylactic acid of Example 2 was extruded out not onto OPET but onto corona-treated kraft paper (having a weight of 50 g/m<sup>2</sup>), a paper laminate was produced. The thickness of the resin layer of the paper laminate was  $37 \pm 2 \mu\text{m}$ . Like in Example 1, the film-forming workability of the resin composition was good, and the effective width of the resin layer falling within a thickness accuracy range of  $\pm 2 \mu\text{m}$  was 97 %. The data of the interlaminar adhesion strength, the heat-seal strength, the hot-tack strength, the mechanical strength, the folding endurance, the surface smoothness, the gloss value and the moisture vapor permeability of the paper laminate obtained herein are given in Table 1.

【0058】

Example 5:

A paper laminate was produced in the same manner as in

Example 4 except that the take-up speed was changed to 55 m/min. The thickness of the resin layer of the paper laminate was  $21 \pm 1 \mu\text{m}$ . Like in Example 2, the film-forming workability of the resin composition was good, and the effective width of the resin layer falling within a thickness accuracy range of  $\pm 1 \mu\text{m}$  was 95 %. The data of the interlaminar adhesion strength, the heat-seal strength, the hot-tack strength, the mechanical strength, the folding endurance, the surface smoothness, the gloss value and the moisture vapor permeability of the paper laminate obtained herein are given in Table 1.

**【0059】**

Comparative Examples 4 and 5:

Paper laminates were produced in the same manner as in Examples 4 and 5 except that only the polylactic acid obtained in Production Example 1 was used. The thickness of the resin layer of the paper laminates was  $30 \pm 5 \mu\text{m}$  or  $20 \pm 5 \mu\text{m}$ . Regarding the working condition in this stage, selvage fluctuation was noticeable in the resin layer and, since the selvage on the two sides of the resin layer curled, the resin layer could not almost adhere to the paper substrate in the center part, as so mentioned hereinunder. The effective width of each film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 5 \mu\text{m}$  was 66 % and 81 %.

The data of the interlaminar adhesion strength, the heat-seal (HS) strength, the hot-tack (HT) strength, the

mechanical strength, the folding endurance, the surface smoothness, the gloss value and the moisture vapor permeability of the paper laminates obtained herein are given in Table 1.

**[0060]**

**Example 6:**

Using a twin-screw extruder, 60 parts of the polylactic acid of Production Example 1 and 40 parts of the polybutylene succinate of Production Example 3 were extruded out at a resin temperature of from 190 to 210°C and pelletized. The resulting pellets were dried at 80°C for 4 hours to obtain a lactic acid-based resin of polylactic acid and polybutylene succinate. 85 % by weight of the lactic acid-based resin and 15 % by weight of ethylene-methacrylic acid copolymer ionomer (having a methacrylic acid content of 10 % by weight, a degree of neutralization with zinc cation of 73 %, and a melt index at 190°C of 1.0 g/10 min) were pre-dried with hot air and then mixed. The resulting mixture was melt-kneaded in a 30 mmφ twin-screw extruder at a preset cylinder temperature of 180°C, and pelletized into pellets of a lactic acid-based resin composition. The melt tension of the thus-obtained, lactic acid-based resin composition at 190°C was 19 mN, the elongation thereof was 500 times, and the melt index thereof was 7.3 g/10 min. The pellets were further dried at 80°C for 10 hours, and then extruded out through a 40 mmφ extruder equipped with a coathanger T-die (having a width of 460 mm and a lip aperture

of 0.8 mm) onto an OPET substrate at a resin temperature of 210°C and at a take-up speed of 90 m/min to produce a single-layer cast film. Regarding the working condition in this stage, no selvage fluctuation was seen and the film-forming workability of the resin pellets was good. The mean thickness of the thus-obtained single-layer cast film was 35  $\mu\text{m}$ , and the effective width of the film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 2 \mu\text{m}$  was 97 %.

**【0061】**

Example 7:

A single-layer cast film was produced in the same manner as in Example 6 except that Bionole #3001 (trade name of polybutylene succinate adipate by Showa Polymer) was used in place of polybutylene succinate. The melt tension of the lactic acid-based resin composition at 190°C was 22 mN, the elongation thereof was 570 times, and the melt index thereof was 5.5 g/10 min.

Regarding the working condition in forming the single-layer cast film, no selvage fluctuation was seen and the film-forming workability of the resin pellets was good. The mean thickness of the single-layer cast film was 35  $\mu\text{m}$ , and the effective width of the film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 2 \mu\text{m}$  was 99 %.

**【0062】**

Example 8:

A single-layer cast film was produced in the same manner as in Example 6 except that the polyhydroxycaproic acid of Production Example 4 was used in place of polybutylene succinate. The melt tension of the lactic acid-based resin composition at 190°C was 18 mN, the elongation thereof was 500 times, and the melt index thereof was 6.5 g/10 min.

Regarding the working condition in forming the single-layer cast film, no selvage fluctuation was seen and the film-forming workability of the resin pellets was good. The mean thickness of the single-layer cast film was 33  $\mu\text{m}$ , and the effective width of the film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 2 \mu\text{m}$  was 96 %.

**[0063]**

Example 9:

A single-layer cast film was produced in the same manner as in Example 6 except that Celgreen PH-7 (trade name of polycaprolactone by Daicel) was used in place of polybutylene succinate. The melt tension of the lactic acid-based resin composition at 190°C was 22 mN, the elongation thereof was 570 times, and the melt index thereof was 5.5 g/10 min.

Regarding the working condition in forming the single-layer cast film, no selvage fluctuation was seen and the film-forming workability of the resin pellets was good. The mean thickness of the single-layer cast film was 33  $\mu\text{m}$ , and the effective width of the film falling within a thickness

accuracy range of  $\pm 2 \mu\text{m}$  was 95 %.

【0064】

Example 10:

A single-layer cast film was produced in the same manner as in Example 6 except that Ecoflex (trade name of modified PBT by BASF) was used in place of polybutylene succinate. Regarding the working condition in forming the single-layer cast film, no selvage fluctuation was seen and the film-forming workability of the resin pellets was good. The mean thickness of the single-layer cast film was  $33 \mu\text{m}$ , and the effective width of the film falling within a thickness accuracy range of  $\pm 2 \mu\text{m}$  was 99 %.

【0065】

Table 1

	Examples		Comparative Examples	
	4	5	4	5
Interlaminar Adhesion Strength (N/15 mm)	Center 0.6 edge 0.8	center 0.3 edge 0.6	center 0.1 edge 0.9	center 0.1 edge 0.8
HS Strength (N/15 mm)				
90°C	0.3	0.4	0.1	0.5
110°C	3.2	4.1	1.4	2.5
120°C	4.2	5.5	2.9	2.9
HT Strength (N/25 mm)				
80°C	2.6	not measured	2.1	not measured
90°C	3.3		2.6	
100°C	2.8		2.3	
Mechanical Strength (MD/TD)	55/25	55/15	55/25	55/20
Folding Endurance (MD/TD)	1100/300	1100/250	1250/250	1280/230
Surface Smoothness (sec)	105	100	150	150
Gloss value (%)	48	45	85	86
Moisture vapor Permeability (g/m <sup>2</sup> /day)	100	170	190	320

Notes:

<1> The mechanical strength is at break.

<2> MD is machine direction, and TD is transverse direction.

<3> Units of mechanical strength and folding endurance are MPa.

【0066】

【Effect of the Invention】

The lactic acid-based resin composition of the invention has good physical properties in melt and can be efficiently formed into films and laminates through casting or extrusion lamination. The paper laminates obtained through extrusion lamination with the resin composition have good moisture barrier property, and have the advantages of good antibacterial ability, good biodegradability and low combustion heat. Further, the films and sheets formed of the lactic acid-based resin composition of the invention have good low-temperature heat-sealability and hot-tack sealability, and the resin composition well serves as a sealant. Accordingly, the lactic acid-based resin composition of the invention is favorable to various materials in a broad range, for example, for wrapping and packaging materials for foods, drinks, electronic appliances, medicines and cosmetics, for materials for use in agriculture, civil engineering and construction and for materials for compost, etc.



【Title of Document】 Abstract

【Abstract】

【Means for Solving】

A lactic acid-based resin composition comprising a lactic acid-based resin (component (A)), and an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer (component (B)) and/or an ethylene-unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer (component (C)).

【Effect】

The resin composition of the invention has good physical properties in melt and can be efficiently formed into films and laminates through casting or extrusion lamination. The paper laminates obtained through extrusion lamination with the resin composition have good moisture barrier property, and have the advantages of good antibacterial ability, good biodegradability and low combustion heat. Further, the films and sheets formed of the resin composition of the invention have good low-temperature heat-sealability and hot-tack sealability, and the resin composition well serves as a sealant. The resin composition of the invention is favorable to various materials in a broad range, for example, for wrapping and packaging materials for foods, drinks, electronic appliances, medicines and cosmetics, for materials for use in agriculture, civil engineering and construction and for materials for compost, etc.

Patent Application Number 2002-094317

**【Selected Drawings】** None